

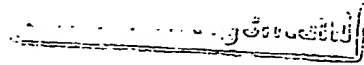
⑤

Int. Cl. 3:

B 29 H 9/04

① **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 30 27 277 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 30 27 277

⑫

Aktenzeichen: P 30 27 277.6

⑬

Anmeldetag: 18. 7. 80

⑭

Offenlegungstag: 12. 2. 81

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

19. 7. 79 Japan P 90948-79

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von beschichtetem Stahlkord und
Verwendung dieses Stahlkords in Reifen

⑦①

Anmelder:

Bridgestone Tire Co. Ltd., Tokio

⑦④

Vertreter:

Geyer, W., Dr.-Ing.; Hagemann, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Beer, F., Dipl.-Ing.; Samson-Himmelstjerna, F. v., Dipl.-Phys.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦②

Erfinder:

Nakajima, Sota, Sayama, Saitama; Kawasaki, Kiyohito, Akigawa,
Tokio (Japan)

DE 30 27 277 A 1

- 1 -

Bridgestone Tire Company Limited
Tokio, Japan
u. Z.: Pat 169/1-80Ch

München, den
18. Juli 1980
Dr. H/3/g

P A T E N T A N S P R Ü C H E

- 5 (1., Verfahren zur Herstellung von beschichtetem Stahlkord,
dadurch gekennzeichnet, daß ein Stahlkord
aus einer Vielzahl von Stahlfilamenten, von denen mindestens
die äußeren Filamente miteinander in linearem Kontakt
stehen, vor dem auf einem Kalandar durchgeführten Gummieren
10 mit einer Kautschuklösung behandelt wird, die durch Lösen
eines nicht-vulkanisierten Kautschuks in einem Lösungsmittel,
das bei einer Konzentration von 1 bis 20 % mit dem Kautschuk
verträglich ist, hergestellt wurde.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Stahlfilamente mit einer ternären Kupfer-Kobalt-
Zink-Legierung plattiert wurden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als nicht-vulkanisierter Kautschuk Natur-
kautschuk oder synthetischer Kautschuk verwendet wird.

-2-

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als synthetischer Kautschuk Polyisopren-, Polybutadien- oder Styrol/Butadien-Kautschuk verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als mit dem Kautschuk verträgliches Lösungsmittel ein Benzin Nr. 1 bis 4 technischer Qualität, ein Alkohol und/oder ein Äther verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kautschuklösung einer Konzentration von 1 bis 15 % verwendet wird.
7. Verwendung des nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 6 erhaltenen Stahlkords in Reifen.

Bridgestone Tire Co., Ltd.
Pat 169/1-80Ch

-3-

030067/0783

- 3 -

u. Z.: Pat 169/1-80Ch

München, den
18. Juli 1980
Dr. H/3/g

Bridgestone Tire Company Limited
10-1, Kyobashi 1-chome, Chuo-ku,
Tokio, Japan

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BESCHICHTETEM
STAHLKORD UND VERWENDUNG DIESES STAHLKORDS
IN REIFEN

Beanspruchte Priorität:

Datum:

19. Juli 1979

Land:

Japan

Az.:

90 948/1979

030067/0783

- 4 -

- 4 -

Bridgestone Tire Company Limited
Tokio, Japan
u.Z.: Pat 169/1-80Ch

München, den
18. Juli 1980
Dr. H/3/g

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BESCHICHTETEM

5 STAHLKORD UND VERWENDUNG DIESES STAHLKORDS

IN REIFEN

Kürzlich sind Radialstreifen entwickelt worden, in denen
Stahlkord als Gürtel- oder Karkassenmaterial für die Reifen
verwendet wird. Die Verschleißfestigkeit der Reifen ist in
10 Verbindung mit der Verbesserung der Kautschukqualität der
Lauffläche beträchtlich verbessert worden. Somit ist die
Laufzeit der Reifen beachtlich verlängert worden. Wegen
einer hohen Produktivität wird bei derartigen Reifen ein
Stahlkord mit der sogenannten Mehrfachverdrillungsstruktur
15 verwendet, der dadurch hergestellt wird, daß mindestens
einige wenige Stränge verdrillt werden, die durch Verdrillen
mindestens zweier Filamente hergestellt wurden.

Jedoch wirft ein derartiger Stahlkord infolge Reibens bzw.
Scheuerns das Problem der Ermüdung auf, da die einzelnen
20 Filamente miteinander in Punktkontakt stehen. Es besteht

030067/0783

- 5

daher die Gefahr, daß die Reifen bereits vor dem vollständigen Verschleiß aufgrund der Störung durch die Ermüdung des Stahlkords nicht mehr brauchbar sind.

5 Daher wurde ein Stahlkord, bei dem die einzelnen Filamente miteinander in linearem Kontakt stehen, z.B. ein mehrlagiger verdrellter Stahlkord, vorgeschlagen, um die Ermüdungsfestigkeit des Stahlkords zu verbessern.

10 Auf der anderen Seite ist es bekannt, daß Reifen, in denen Stahlkord verwendet wird, Nachteile zeigen. Wenn z.B. die Reifen auf ihrer Oberfläche rissig werden, ist der Stahlkord anfällig gegen Rosten aufgrund von z.B. durch die Risse eingedrungenem Regenwasser. Oder das im Verlaufe der Kautschukvulkanisation gebildete Gas oder der durch die Hitzeentwicklung während des Fahrens aus dem Wasser im Gummi verdampfte Wasserdampf können den Stahlkord selbst ohne Rißbildung in seinen inneren Zwischenräumen korrodieren.

20 Um die oben aufgezeigten Nachteile zu beheben, ist es vorgeschlagen worden, die Qualität des Beschichtungs- bzw. Plattierungsmaterials zu verbessern, indem eine Harzbeschichtung oder ein Rostschutzmittel auf den Stahlkord aufgetragen wird (bekanntgemachte japanische Patentanmeldung 3121/78). Jedoch ist dieser Vorschlag bezüglich des Problems der Adhäsion an Gummi nicht zufriedenstellend.

25 Es ist ebenfalls bekannt, die Zwischenräume zwischen den einzelnen Kordbestandteilen mit nicht-vulkanisiertem Kautschuk zu füllen, indem die Filamente rund um den Spritzgußkautschuk gewunden werden, was in dem bekanntgemachten japanischen Gebrauchsmuster 40188/72 beschrieben wird.

Bridgestone Tire Co., Ltd.
Pat 169/1-80Ch

Dieses Verfahren hat allerdings den Nachteil, daß die Herstellungsschritte so kompliziert sind, daß die Produktivität herabgesetzt wird. In dem Falle von mehrlagigem verdrehten und einfach verdrehten
5 Stahlkord, bei dem die Filamente miteinander in linearem Kontakt stehen, ist es schwierig, den Kautschuk unter Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens zu füllen. Da die Filamente in linearem Kontakt miteinander stehen, ist es, selbst im Innern des Kords beim Kalandrieren,
10 schwierig, den Kautschuk zu durchdringen und auszufüllen. Daher ist ein Stahlkord mit hervorragender Ermüdungs- und Korrosionsbeständigkeit bisher noch nicht gleichzeitig erhalten worden.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren
15 zur Herstellung eines verbesserten beschichteten Stahlkords zu schaffen, insbesondere eines Stahlkords mit hervorragender Ermüdungsfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit, der mit Vorteil in Reifen verwendet werden kann.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß ein
20 Stahlkord aus einer Vielzahl von Stahlfilamenten, von denen mindestens die Filamente der äußeren Schicht miteinander in linearem Kontakt stehen, vor dem auf einem Kalandrierer durchgeführten Gummieren mit einer Kautschuklösung behandelt wird, die durch Lösen eines nicht-vulkanisierten
25 Kautschuks in einem Lösungsmittel, das bei einer Konzentration von 1 bis 20 % mit dem Kautschuk verträglich ist, hergestellt wurde.

Der erfindungsgemäß verwendete Stahlkord besteht aus einer Vielzahl von Stahlfilamenten, wobei zumindest die Filamente in der äußeren Schicht miteinander in linearem
30 Kontakt stehen. Dies wird durch die Fig. 1 und 2 besonders

Bridgestone Tire Co., Ltd.
Pat 169/1-80Ch

030067/0783

dargestellt.

Die Oberfläche des Stahlfilaments kann wegen der Adhäsion am Kautschuk der erforderlichen Behandlung unterzogen werden. Zum Beispiel kann die Oberfläche mit Messing
5 oder Zink, die des weiteren Nickel oder Kobalt enthalten können, oder mit einer ternären Kupfer-Kobalt-Zink-Legierung plattiert werden. Bevorzugt wird das Plattieren mit einer Kupfer-Kobalt-Zink-Legierung.

Der für die Zwecke der Erfindung verwendete nicht-vulkanisierte Kautschuk kann Naturkautschuk (NR) oder synthetischer Kautschuk, wie synthetischer Polyisopren-, Polybutadien- und Styrol/Butadien-Kautschuk und dergleichen sein. Es wird jedoch ein solcher Kautschuk bevorzugt, der auch als Beschichtungskautschuk herangezogen wird. Ganz besonders
15 werden natürlicher Kautschuk und synthetischer Polyisopren-Kautschuk bevorzugt.

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Lösungsmittel, das mit dem Kautschuk Verträglichkeit zeigt, ist ein Benzin Nr. 1 bis 4 technischer Qualität, ein Alkohol,
20 ein Äther oder dergleichen, wobei vorzugsweise Kautschuk-Benzin von technischer Qualität der Nr. 2 verwendet wird.

Die Konzentration der Kautschuk-Eintauchlösung, die erfindungsgemäß verwendet wird, beträgt 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%. Unterhalb einer Konzentration von
25 1 Gew.-% wird keine ausreichende Menge Kautschuk in den inneren Zwischenräumen des Stahlkords abgelagert, während bei einer über 20 Gew.-% liegenden Konzentration der Kautschuk nur schwierig in das Innere des Stahlkords eindringt. Konzentrationswerte außerhalb des genannten Bereichs werden
30 daher nicht bevorzugt.

Bridgestone Tire Co., Ltd.
Pat 169/1-80Ch

Der für die Zwecke der Erfindung eingesetzten Kautschuk-Eintauchlösung können, wenn erforderlich, Antioxidationsmittel, Füllstoffe, Vulkanisationsmittel und -beschleuniger, die Vulkanisation fördernde Zusätze usw., die in der Kautschukindustrie verwendet werden, zugemischt werden.

Eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird besonders durch die Fig. 3 erläutert. Ein Stahlkord 1 wird von einer Zuführrolle 2 abgewickelt, läuft über die Leitrollen 3, 4 und 5 durch eine Wanne 6, in der sie in die Kautschuk-Eintauchlösung 7 eingetaucht wird. Der mit der Kautschuk-Eintauchlösung behaftete Stahlkord 1' wird kontinuierlich zwischen Kalanderrollen 8 gummiert. Bevor der mit der Kautschuk-Eintauchlösung behaftete Stahlkord 1' gummiert wird, kann er auch auf eine Rolle gewickelt und aufbewahrt werden.

In der vorstehend beschriebenen Weise wird ein Stahlkord leicht und billig hergestellt, der hervorragende Ermüdungsfestigkeit und ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit zeigt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen noch näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurde ein mehrlagiger verdrehter Stahlkord mit der Kennzeichnung ((1 x 3 + 9 + 15) x 0,175 + 1 x 0,15), bei dem jedes Filament mit Messing plattiert war, verwendet (s. Fig. 1). Die Kautschuklösungen wurden hergestellt, indem eine nicht-vulkanisierte Kautschukmasse, gezeigt in Tabelle 1, in Kautschuk-Benzin gelöst wurde, um Konzentrationen von 5, 10 bzw. 15 Gew.-% einzustellen. Die Eintauchzeit betrug jeweils 2 Sekunden.

Nach dem Eintauchen erfolgte ein Trocknen. Dann wurde der

Bridgestone Tire Co., Ltd.

Pat 169/1-80Ch

030067/0783

erhaltene getrocknete Stahlkord mittels eines Kalanders mit der in der Tabelle 1 angegebenen nicht-vulkanisierten Kautschukmasse gummiert. Schließlich wurde der gummierte Stahlkord vulkanisiert.

5

TABELLE 1

	Naturkautschuk (NR)	100 Gew.-Teile
	hochabriebfester Ofenruß	50 "
	aromatisches Öl (aroma oil)	10 "
	Stearinsäure	3 "
10	N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylen-diamin	1,0 "
	N-Oxydiäthylen-2-benzothiazyl-sulfenamid	0,5 "
	Kobaltstearat	4 "
15	Schwefel	2,5 "

Der erhaltene Stahlkord wurde in Querschnittsrichtung mittels eines Diamantschneiders zerschnitten. Die Querschnittsfläche wurde mikroskopisch betrachtet, um den Grad des Eindringens des Kautschuks in das Innere zu beurteilen.

- 20 Darauf wurde die Korrosionsbeständigkeit des derartig erhaltenen Stahlkords durch einen Biegeermüdungstest nach dem Dreipunkt-Riemenscheibenverfahren unter solchen Bedingungen bestimmt, daß die Baumwolle in einer vorbestimmten Position auf dem Stahlkord unter einer Belastung von 10 %
- 25 der Kordfestigkeit bei 80 Umdrehungen/min. aufgespannt wurde. Etwa 1 ml Wasser wurde alle 24 Stunden mittels einer Spritze injiziert. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 2. In gleicher Weise wurde zu Vergleichszwecken Stahlkord ohne Behandlung mit der Kautschuklösung geprüft.

Bridgestone Tire Co., Ltd.
Pat 169/1-80Ch

TABELLE 2

	Stahlkordproben	Grad des Eindringens von Kautschuk	Anzahl der Verbiegungen bis zum Bruch des Kords
5	keine Eintauchbehandlung	kaum eingedrungen	247.305
	Behandlung in 5%-iger Kautschuklösung	vollständig eingedrungen	887.763
10	Behandlung in 10%-iger Kautschuklösung	im wesentlichen vollständig eingedrungen	792.542
	Behandlung in 15%-iger Kautschuklösung	teilweiser Verbleib von Lücken	564.273

Es wird aus der Tabelle 2 deutlich, daß dann, wenn der Stahlkord entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wird, der Kautschuk bis ins Innere des Kords eindringt und somit die Korrosionsbeständigkeit und die Ermüdungsfestigkeit um mindestens das zweifache verbessert werden, wenn mit den Werten des herkömmlichen Stahlkords verglichen wird.

Beispiel 2

Es wurde ein einfacher verdrehter Stahlkord mit der Kennzeichnung (1 x 5 x 0,25), bei dem jedes Filament mit Messing plattiert war, wie in Fig. 2 gezeigt, verwendet, um in der gleichen, im Beispiel 1 beschriebenen Weise eine Beurteilung vorzunehmen. Die Ergebnisse werden in der

Bridgestone Tire Co., Ltd.
Pat 169/1-80Ch

Tabelle 3 gezeigt.

TABELLE 3

Stahlkordproben	Grad des Eindringens von Kautschuk	Anzahl der Verbiegungen bis zum Bruch des Kords
keine Eintauchbehandlung	kaum eingedrungen	11.927
Behandlung in 5%-iger Kautschuklösung	vollständig eingedrungen	20.173

- 10 Aus der Tabelle 3 wird es deutlich, daß der erfindungsgemäß erhaltene Stahlkord beträchtlich verbesserte Korrosionsbeständigkeit und Ermüdungsfestigkeit aufweist.

Beispiel 3

- 15 Es wurde ein mehrlagiger verdrellter Stahlkord $\left[(1 \times 3 + 9 + 15) \times 0,175 + 1 \times 0,15 \right]$, bei dem jedes Filament mit Messing plattiert war und der auch im Beispiel 1 verwendet wurde, und ein mehrlagiger verdrellter Stahlkord $\left[(1 \times 3 + 9 + 15) \times 0,175 + 1 \times 0,15 \right]$, bei dem jedes Filament mit einer ternären Kupfer-Kobalt-Zink-Legierung (Zusammensetzung bezogen auf das Gewicht: 65/5/30) plattiert war, 20 mit einer 5%-igen Kautschuklösung behandelt, dann gummiert und schließlich in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 vulkanisiert. Die erhaltenen gummierten Stahlkordschichten

Bridgestone Tire Co., Ltd.
Pat 169/1-80Ch

- wurden in Probestücke einer Länge von 220 mm und einer Breite von 50 mm zerlegt. Diese Proben wurden einem Biegetest unterzogen, wobei folgende Mittel eingesetzt bzw. folgende Bedingungen eingehalten wurden: Es wurde mit
- 5 einer 5 %-igen NaCl-Lösung bei einem Sprühdruck von 9,807 N/cm² mittels einer Salzwasser-Sprüheinrichtung besprüht. Die Badtemperatur betrug 40°C. Der Biegewinkel lag bei 40 Schwingungen pro Minute. Dann wurden die Probenstücke einem Ziehtest unterzogen. Die Biegeermüdungsfestigkeit
- 10 des Kords wurde in Prozent der verbliebenen Festigkeit, bezogen auf die vor dem Biegetest gemessene Festigkeit, bestimmt. Die Ergebnisse zeigt die Fig. 4. Zu Vergleichszwecken wurden zwei Arten von Kord ohne die Tauchbehandlung ebenfalls geprüft und beurteilt.
- 15 Es wird aus der Fig. 4 deutlich, daß der erfindungsgemäß erhaltene Stahlkord eine beträchtlich verbesserte Ermüdungsfestigkeit aufweist. Insbesondere wird die Ermüdungsfestigkeit synergistisch in dem Falle der Verwendung eines mit einer ternären Legierung plattierten Stahlkords verbessert.
- 20 Der erfindungsgemäß erhaltene Stahlkord erweist sich daher von besonderem Nutzen bei der Verwendung in Reifen. Damit hergestellte Reifen sollen ausdrücklich ebenfalls der vorliegenden Erfindung zugeordnet werden.

Bridgestone Tire Co., Ltd.

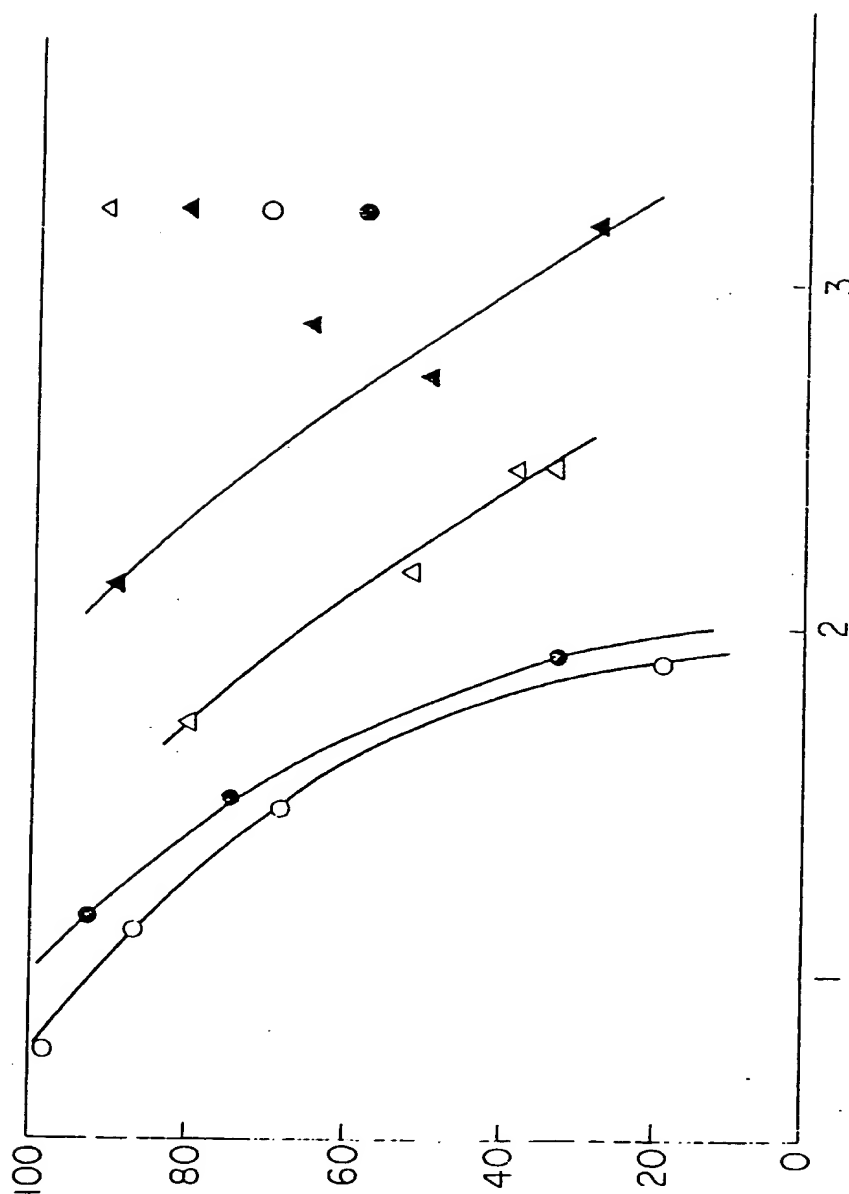
Pat 169/1-80Ch

030067/0783

·13·
Leerseite

. 14 .

FIG. 4



030067/0783

15

FIG. 1

3027277

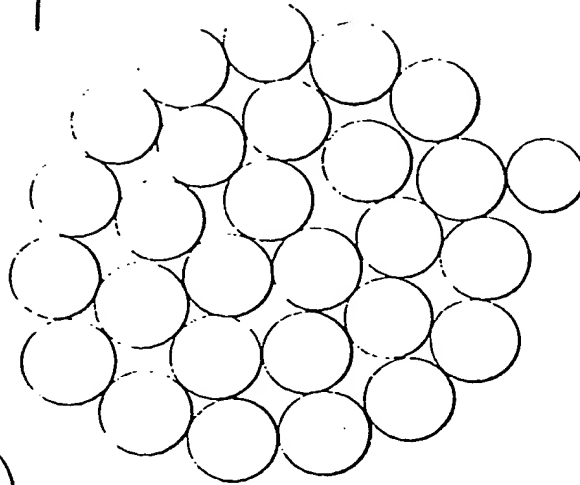


FIG. 2

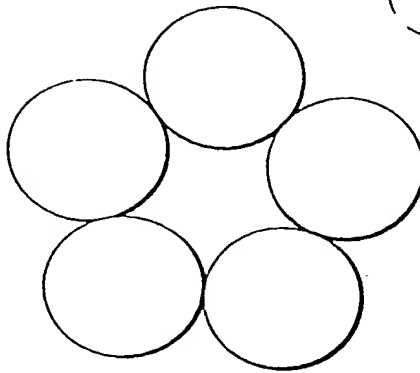
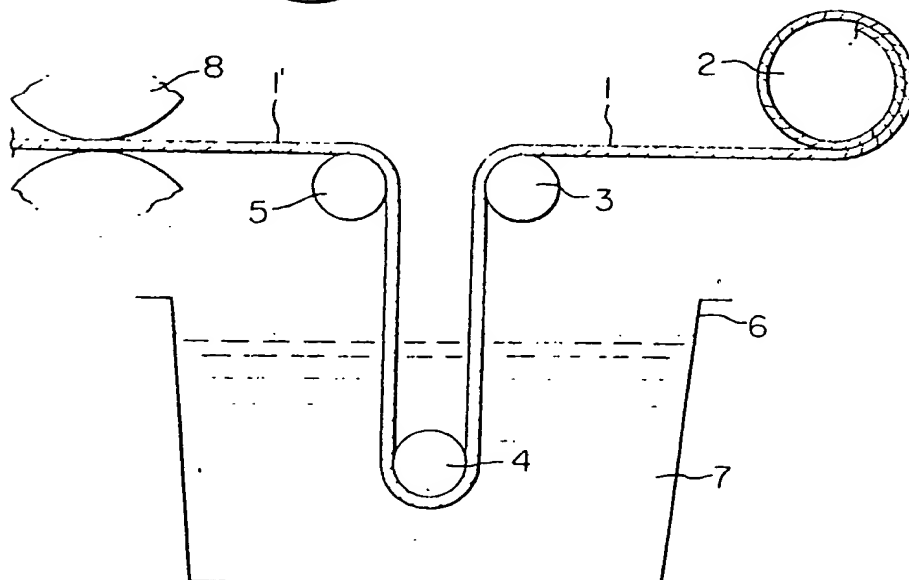


FIG. 3



030067/0783